Ueber

Nitrirung von Zimmtsäurederivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der

kgl. Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht

von

Maurice Julius Lazarus

aus Manchester.

München, 1884.

K. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber

Nitrirung von Zimmtsäurederivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Facultät

der

kgl. Ludwig-Maximilians-Universität München

eingereicht

von

Maurice Julius Lazarus

aus Manchester.

München, 1884.

K. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. BAEYER, für das rege Interesse, mit dem er den Verlauf dieser Arbeit verfolgte, sowie Herrn Dr. P. FRIEDLAENDER, unter dessen Leitung dieselbe entstand, für seinen Beistand mit Rath und That, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554602_0061

Einleitung.

Vor einiger Zeit machten P. Friedländer und J. Mähly[1]) die Beobachtung, dass Paranitrozimmtsäureaether bei der Behandlung mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte in eine Verbindung von der Zusammensetzung eines Dinitrozimmtsäureaethers umgewandelt wird. Ein näheres Studium der Verbindung ergab das überraschende Resultat, dass die eintretende zweite Nitrogruppe nicht auf den Benzolkern, sondern auf die fette Seitenkette der Paranitrozimmtsäure substituirend einwirkt, so dass die fast quantitativ verlaufende Reaction in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet.

$$C_6 H_4 \begin{matrix} CH = CH\,CO_2\,C_2\,H_5 \\ NO_2 \end{matrix} + HNO_3 =$$

$$C_6 H_4 \begin{matrix} CH = C(NO_2) - C\,O_2\,C_2\,H_5 \\ NO_2 \end{matrix} + H_2O.$$

Die Bildung eines Paranitrophenyl α nitroacrylsäureaethers, wie man hiernach die entstandene Verbindung bezeichnen muss, durch directes Nitriren von Paranitrophenylacrylsäureaether ist um so bemerkenswerther, wenn man berücksichtigt, dass die Entstehung wahrer Nitroverbindungen

[1]) Ber. XIV. 2577. XVI. 848.

der Fettreihe durch Einwirkung conc. Salpetersäure nur in seltenen Fällen beobachtet ist. Sieht man von den Substanzen ab, welche nach complicirten, grösstentheils noch nicht genügend untersuchten Reactionen entstehen oder deren Constitution noch nicht sicher feststeht[1]), so beschränkt sich unsere Kenntniss derartiger directen Nitrirungsprocesse auf die Bildung von Diliturs äure aus Barbitursäure[2]), von Nitrokohlenstoff aus Nitroform[3]), endlich von Nitroisovaleriansäure aus Isovaleriansäure[4]). Bei letzterer Verbindung tritt nach den Untersuchungen von Bredt die Nitrogruppe in die β Stellung zur Carboxylgruppe $(CH_3)_2 CNO_2 — CH_2 CO_2H$.

Die Reaction vollzieht sich erst bei tagelangem Kochen der Isovaleriansäure mit conc. Salpetersäure, die Ausbeute ist eine geringe (20% der Theorie). Nitrozimmtsäure dagegen wird schon unter 0° von Salpeterschwefelsäure angegriffen; die Nitrirung verläuft quantitativ und ist in wenigen Augenblicken beendet, der Eintritt der Nitrogruppe erfolgt in der α Stellung. Es musste nun die Frage aufgeworfen werden, welchem Umstand dieser Verlauf der Reaction zuzuschreiben sei. Dass hierbei die doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome der Seitenkette von wesentlichem Einfluss

---

[1]) Hierher gehört die Bildung von Dichlordinitromethan $C. Cl_2 (NO_2)_2$ aus Naphtalinchlorid (Marignac. Ann. 38. 16), von Dinitroaethan resp. Dinitropropan aus Propion und Butyron (Chaucel Bull. 31. 504), von Trinitroacetonitril aus Fulminursäure (Schischkow Ann. 49. 310), von Tribromdinitropropionsäure aus Dibromphloroglucin (Benedikt Ann. 184. 255), von Dinitrocapronsäure aus Camphersäure (Kachler Ann. 191. 144).

[2]) A. Baeyer Ann. 130. 140.

[3]) Schischkow Ann. 119. 248.

[4]) J. Bredt Ber. XIV. 1782. XV. 2318.

ist, geht schon aus der Beobachtung hervor, dass Paranitrohydrozimmtsäure[1]) bei der gleichen Behandlung eine im Benzolkern substituirte Orthoparadinitrohydrozimmtsäure liefert, während die Seitenkette unangegriffen bleibt.

Im Einklang hiermit wurde eine Einwirkung von Salpeterschwefelsäure in der Kälte auf feste Crotonsäure $CH_3 - CH = CH.COOH$ constatirt, während Propionsäure oder Isobuttersäure von demselben Reagenz auch bei sehr viel höherer Temperatur nicht angegriffen werden.

Es wurden daher zunächst einige im Benzolkern substituirte Zimmtsäuren in der angegebenen Weise nitrirt, wobei sich herausstellte, dass sich Metanitrozimmtsäure der Paraverbindung vollständig analog verhält, wie diese glatt in Metanitrophenylαnitroacrylsäure resp. deren Derivate übergeführt wird, die selbst im äussern Habitus die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden Isomeren zeigen.

Bei der Orthonitrozimmtsäure bewirkt die die zur Einleitung der Reaction nothwendige conc. Schwefelsäure die Bildung complicirterer nicht näher untersuchter Zersetzungsproducte, indem sich vermuthlich durch die Gegenwart dieses Reagenzes Verbindungen der Indoinreihe[2]) bilden.

Die Nitrirung der Orthoamidozimmtsäure vollzieht sich in zwei von einander trennbaren Phasen. Zunächst bilden sich durch Eintritt einer Nitrogruppe in den Benzolkern 2 isomere Nitroamidozimmtsäure, welche von einander getrennt und durch ihre Derivate (Aether, innere Anhydride etc.) scharf von einander geschieden werden konnten. Bei

[1]) Gabriel und Zimmermann Ber. XIII. 1680.

[2]) A. Baeyer Ber. XIII. 2257.

längerer Einwirkung von Salpeterschwefelsäure (in der Kälte) wird jedoch auch hier die Seitenkette angegriffen, indem aus der freien Nitroamidosäure durch Kohlensäureabspaltung Dinitroamidostyrol resp. Nitroamidobenzaldehyd entsteht. Eine nähere Untersuchung dieser Verbindung unterblieb ihrer leichten Zersetzlichkeit und harzartigen Natur wegen. Hieran schliesst sich die Nitrirung des inneren Anhydride (Lactims) der Orthoamidozimmtsäure des Carbostyrils und dessen Chlorderivat des α Chlorchinolins, wobei indessen nur der Eintritt einer Nitrogruppe in den Benzolkern nachgewiesen werden konnte. Hiernach scheint der Schluss gerechtfertigt, dass Zimmtsäure resp. deren Substitutionsproducte beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure zunächst in Mononitroderivate der Benzolreihe, in zweiter Linie aber schon in der Kälte glatt in die entsprechenden α Nitroacrylsäureverbindungen umgewandelt werden, und zwar scheinen hierbei die freien α Nitrosäuren nicht existenzfähig zu sein, da sie schon unter 0° unter Kohlensäureabspaltung in das zugehörige α Nitrostyrol zerfallen, — eine Eigenschaft die vermuthlich allen α Nitrofettsäuren zukommt.[1]) Eine weitere Spaltung erleiden dieselben durch Wasseraufnahme unter Bildung der entsprechenden um ein Kohlenstoff ärmeren Aldehyde. z. B. Paranitrobenzaldehyd aus Dinitrozimmtsäureaether

---

[1]) Vergl. Preibisch (J. pr. Chem. 8. 316). Jorcrand (Bl. 31. 536). Aus diesem Grunde dürften auch die von Kachler (Ann. 191. 144) vorgeschlagenen Constitutions der Dinitro- und Mononitrocapronsäure aus Camphersäure $(CH_3)_2 C \begin{matrix} — CO_2H \\ — C(NO_2)_2 — CH_3 \end{matrix}$ einer Veränderung bedürfen. Vergl. auch J. Bredt, Bildung von Dinitropropan $(CH_3)_2 — C(NO_2)_2$ beim Kochen von Isobuttersäure mit conc. Salpetersäure. Ber. XV. 2318.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH=CNO_2CO_2C_2H_5\\NO_2\end{matrix}+2H_2O=$$

$$=C_6H_4\begin{matrix}CHO\\NO_2\end{matrix}+CH_3NO_2+CO_2+C_2H_6O$$

Während aber bei den aromatischen Derivaten der Acrylsäure diese Zersetzung erst beim Kochen mit Wasser eintritt, scheinen die Nitroproducte der reinen Fettkörper schon bei niederer Temperatur dieselbe Umwandlung zu erleiden. Wenigstens konnte bei der Behandlung von α Crotonsäure $CH_3-CH=CHCO_2H$ mit Salpeterschwefelsäure nur die Bildung von Acrolein constatirt werden.

Das experimentale Material dieser Untersuchung findet sich in nachfolgendem zusammengestellt.

Experimenteller Theil.

I. Nitrirung von Metanitrozimmtsäure.

Die zu den nachfolgenden Versuchen benutzte Metanitrozimmtsäure wurde nach den Angaben von Schiff[1]) durch 8stündiges Erhitzen äquivalenter Mengen Essigsäureanhydrid essigsauren Natrons und Metanitrobenzaldehyd[2]) am Rückflusskühler, Lösen der Schmelze in verdünntem Ammoniak und Behandeln mit Thierkohle erhalten.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, 110—120 % des angewandten Nitrobenzaldehyds. Der Aethylaether der Säure auf dem üblichen Wege durch Einleiten von HCl in die erwärmte alkoholische Lösung dargestellt krystallisirt in langen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 78 °.

m. Dinitrostyrol $C_6H_4\begin{matrix}CH=CHNO_2\\NO_2\end{matrix}$

Trägt man feingepulverte Metanitrozimmtsäure in ein unter 0° abgekühltes Gemenge von 2 Th. conc. Salpetersäure (1.5 sp. Gew.) und 5 Th. conc. Schwefelsäure so löst

---

[1]) Ber. XI. 1783.

[2]) Nach den Angaben von P. Friedländer und Henriquez XIV. 2802 dargestellt.

sich dieselbe darin klar auf. Nach wenigen Augenblicken beginnt indessen selbst unter 0° eine Entwickelung von Kohlensäure, indem sich die zunächst gebildete Metanitrophenyl α acrylsäure in Dintrostyrol und CO_2 spaltet. Die Isolirung der freien Säure gelang ebensowenig wie die der entsprechenden Paraverbindung. (l. c.) Nach Beendigung des lebhaften Schäumens wurde die klare Flüssigkeit auf Eis gegossen, der Ueberschuss der Mineralsäuren durch Soda abgestumpft und das ausfallende Dinitrestyrol aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:[1])

0.1615 Substanz gaben 0.2945 CO_2 und 0.0480 H_2O
0.172 „ „ 0.309 CO_2 „ 0.0505 H_2O.

berechnet für $C_8H_6N_2O_4$		gefunden	
C	49 57	49.72	49.57
H	3.09	3.30	3.26.

Die Reaction verläuft daher nach der Gleichung

$$C_6H_4\begin{matrix}CH=CHCO_2H\\NO_2\end{matrix} + NO_3H =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}CH=CHNO_2\\NO_2\end{matrix} + CO_2 + H_2O.$$

Die Verbindung ist ziemlich schwerlöslich in heissem Wasser und in Alkohol, aus dem sie in gelblichen Blättchen vom Schmp. 122° auskrystallisirt, leichter löslich in Benzol, Aether und Chloroform. In ihrem Verhalten zu verschiedenen Reagentien zeigt sie eine vollständige Analogie mit dem Paradinitrostyrol.

Erwärmt man die Lösung in conc. H_2SO_4 auf 100° so

[1]) Diese wie sämmtliche übrigen Verbrennungen wurden im geschlossenen Bayonettrohr ausgeführt.

entweicht reines Kohlenoxyd. Beim Uebersättigen der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit mit Natronlauge löst sich der zuerst entstandene hellgelbe Niederschlag mit gelbbrauner Farbe klar auf. Kohlensäure fällt aus der Lösung Metanitrobenzaldoxim, das nach 2maligem Umkrystallisiren aus Wasser den von Gabriel[1]) angegebenen Schmelzpunkt 118° zeigte.

$$C_6H_4\begin{matrix}CH=CHNO_2\\NO_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CH=N(OH)\\NO_2\end{matrix} + CO.$$

Bromwasserstoff in Eisessig verbindet sich mit Metadinitrostyrol zu einem öligen nicht näher untersuchten Körper. Alkoholisches Kali löst das Styrol in der Kälte mit Leichtigkeit, Kohlensäure fällt die Verbindung unverändert wieder aus. Trotzdem ist es sehr wahrscheinlich in Lösung die Existenz einer aethoxylirten Verbindung von der Form $C_6H_4\begin{matrix}CH(OC_2H_5)CH_2NO_2\\NO_2\end{matrix}$ anzunehmen, die beim Ansäuern spontan Alkohol abspalten, wie dies aus dem weiter unten beschriebenen Verhalten der alkoholisch-alkalischen Lösung gegen Bromwasser hervorgeht.

m. Dinitrozimmtsäureaether

$$C_6H_4\begin{matrix}CH=CNO_2-CO_2C_2H_5\\NO_2\end{matrix}.$$

Beim Eintragen von Metanitrozimmtsäureaether in abgekühlte Salpeterschwefelsäure (1 Th NO_3H, 2 H_2SO_4 Temperatur unter 20°) wird derselben glatt in die Nitroacrylsäureverbindung übergeführt. Dasselbe scheidet sich beim Eingiessen der sauren Lösung in Wasser als gelbes nach mehrtägigem

[1]) Ber. XVI. 522.

Stehen erstarrendes Oel, beim Eintragen der Lösung in viel Eis als weisser kryst. Niederschlag aus und wird nach sorgfältigem Waschen mit verd. Sodalösung und Wasser nach dem Trocknen aus Benzolligroin umkrystallisirt.

Eine Analyse der so dargestellten Verbindung lieferte folgende Zahlen:

0.171	Substanz gaben	0.312 CO_2	u. 0.062	H_2O
0.165	„ „	0.3005 CO_2	0.0585	H_2O
0.2285	„ „	21.5^{cc} N bei 14^0 und 718^{mm}		

berechnet für $C_{11}H_{10}N_2O_6$		gefunden		
C	49.63	49 76	49.67	
H	3.79	4.02	3.93	
N	10.56	—	—	10.62.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, unlöslich in Ligroin und Wasser. Aus der aetherischen Lösung scheidet sie sich in dicken glänzenden Tafeln ab, welche, wie Hr. Prof. Groth mir gütigst mittheilte, folgende Combinationen des asymmetrischen Krystallsystems enthielten:

$$P, P\overline{\infty}, \infty' P \text{ und } o P$$

In ihrem physikalischen wie chemischen Verhalten zeigt die Verbindung die allergrösste Aehnlichkeit mit der ausführlich beschriebenen Paradinitroverbindung. Gleich dieser ist der Aether im Stande beim Erwärmen mit Alkohol denselben chemisch zu binden unter Bildung aethylirter Dinitro β Milchsäureaether:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH \\ NO_2 \end{matrix} - CH\,CO_2\,C_2H_5 + C_2H_5O - H =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C \\ NO_2 \end{matrix} \begin{matrix} OC_2H_5 \\ - CH\,NO_2\,CO_2\,C_2H_5. \end{matrix}$$

Die Verbindung, wie auch die entsprechende Methoxylirte, bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Oel, das sich in kalter Natronlauge ohne Zersetzung löst und durch Kohlensäure unverändert wieder ausgefällt wird. Das Ammoniaksalz der Verbindung

$$C_6H_4\begin{matrix}C(OC_2H_5)-C(NH_4)NO_2-CO_2C_2H_5\\NO_2\end{matrix}$$

fällt aus der aetherischen Lösung des Aethers beim Einleiten von trocknem NH_3 als weisser voluminöser leicht zersetzlicher Niederschlag aus, dessen wässerige Lösung mit den Salzen der Erdmetalle und metalle unlösliche Niederschläge liefert, die sich von denen der entsprechenden Paraverbindung nur durch etwas leichtere Zersetzlichkeit unterscheiden.

Bei mehrstündigem Kochen mit H_2O wird der Dinitroaether in Alkohol Nitromethan, Kohlensäure und Metanitrobenzaldehyd Schmp. 58° gespalten. Der Process verläuft nach der Gleichung.

$$H_2O + C_6H_4\begin{matrix}CH=CNO_2CO_2C_2H_5\\NO_2\end{matrix} =$$

$$C_6H_4\begin{matrix}COH\\NO_2\end{matrix} + CO_2 + CH_3NO_2 + C_2H_6O.$$

Bei der Destillation mit Wasserdampf geht das hierbei gebildete Nitromethan, mit den ersten Wassertropfen über und kann durch seine Löslichkeit in verd. NaOH leicht isolirt werden. Beim Eindampfen der Verbindung mit Salzsäure wurde die Bildung von salzsaurem Hydroxylamin constatirt.

Die völlige Uebereinstimmung mit dem analog constituirten Paradinitroaether, die sich sogar in dem fast gleichen Aussehen der entsprechenden Derivate beider Verbindungen documentirt, liess es zwecklos erscheinen die genauer studirten

Reactionen des Paradinitroaethers an der Metaverbindung zu wiederholen. Es wurde daher versucht den Kreis der Beobachtungen durch neue Experimente etwas zu erweitern und zu dem Zweck die Einwirkung von Brom auf den Dinitroaether studirt.

Metanitrophenylaethoxydibromnitroaethan

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH(OC_2H_5) - C.Br_2NO_2 \\ NO_2 \end{matrix}.$$

Nach den Untersuchungen von W. Meyer bilden sich die Bromderivate der Nitrofettkörper durch Einwirkung von Brom auf die Alkalisalze der Nitroverbindungen in wässeriger Lösung, während die freien Nitrokörper von Brom nicht angegriffen werden. Ein ähnliches Verhalten zeigte auch der Metadinitrozimmtsäureaether. Ihrer grösseren Beständigkeit wegen wurde die Aethyoxylirte Verbindung $C_6H_4 \begin{matrix} CH(OC_2H_5) - CHNO_2CO_2C_2H_5 \\ NO_2 \end{matrix}$ untersucht in der Erwartung, aus ihrem Natronsalz durch Bromwasser eine Verbindung von der Zusammensetzung

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CHOC_2H_5 - CBr.NO_2CO_2C_2H_5 \\ NO_2 \end{matrix}$$

zu erhalten.

Löst man den oben beschriebenen öligen Dinitro Aethylmilchsäureaether in verdünnter Natronlauge und fügt Brom wasser hinzu so entsteht ein weisser krystallisirter Niederschlag; Nach einmaligen Umkrystallisiren der Verbindung aus verdünnten Alkohol werden weisse glänzende Blättchen vom Schmp. 98°—99° erhalten, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferten.

0.1875 Substanz gaben 0.206 CO_2 und 0.0480 H_2O
0.192 „ „ 0.212 CO_2 „ 0.0485 H_2O

berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_5Br_2$		gefunden	
C	30.15	29.96	30.01
H	2.51	2.84	2.79.

In analoger Weise wurden aus dem methoxylirten Dinitroaether $C_6H_4 < \begin{matrix} CH\,OCH_3 - CHNO_2CO_2C_2H_5 \\ NO_2 \end{matrix}$ weisse Blättchen vom Schmp. 145°—146° erhalten, deren Analyse folgendes Resultat ergab:

0.198 Substanz lieferten 0.203 CO_2 und 0.0395 H_2O
0.180 „ „ 0.184 CO_2 „ 0.038 H_2O
0.264 „ „ 0.244 Ag Br. 0.0073 Ag
0.173 „ „ 10.75^{cc} N bei 10° und 712^{mm}

berechnet für $C_9H_8N_2O_5Br_2$		gefunden		
C	28.12	27.96.	27.87	
H	2.08	2.22	2.34	
N	7.28	—	—	7.11
Br.	41.66	—	—	41.48.

Aus einem Vergleich der Zusammensetzung beider Verbindungen ergiebt, dass bei dieser Reaction die Aethoxyl resp. Methoxylgruppe des Dinitroaethylmilchsäureaethers intact geblieben ist, sowie dass sich in beiden Fällen — $CO_2C_2H_5$ abspaltet. Aus der Unlöslichkeit der Verbindungen in Natronlauge, aus der Beobachtung, dass eine Bromsubstitution im Benzolkern ohne Zusatz von Natronlauge nicht stattfindet, ist ferner der Schluss gerechtfertigt, dass beide Bromatome an das α Kohlenstoffatom der NO_2gruppe treten, so dass diesen Substanzen folgende Constitutionsformeln zukommen:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CH(OC_2H_5) \\ NO_2 \end{matrix} — C.Br_2(NO_2) \text{ und}$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH(OCH_3) \\ NO_2 \end{matrix} — C\,Br_2\,NO_2$$

Diese Ansicht wurde überdiess durch folgenden Versuch bestätigt. Löst man Dinitrostyrol in wenig Alkohol, verdünnt mit Wasser und setzt Natronlauge hinzu, so fällt Bromwasser die oben beschriebene Verbindung vom Schmp. 98°—99° eine Brombestimmung ergab.

0.2135 S. = 0.1795 Ag Br + 0.0152 Ag

berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_5Br_2$		gefunden
Br.	40.20	40.14.

Wurde dagegen Methylalkohol zum Lösen des Dinitrostyrols angewandt, so resultirte das niedere Homologe $C_9H_8N_2O_5Br_2$ vom Schmp. 145°—146°

Versuche durch Einwirkung von Diazobenzol oder salpetrigsaurem Natron auf das Natronsalz des äthoxylirten Dinitroäthers zu gemischten Azoverbinden oder Nitrolsäuren zu gelangen ergaben kein positives Resultat.

Reduction des Dinitrozimmtsäureaethers.

Die Reduction des Metadinitrozimmtsäureäthers wurde unternommen in der Absicht, zu einer Diamidohydrozimmtsäure zu gelangen, welche bei Einwirkung von salpetriger Säure in Metatyrosin $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 — CHNH_2COOH \\ OH \end{matrix}$ übergehen konnte. Die Darstellung dieser Verbindungen scheiterte leider an der leichten Zersetzlichkeit des Metamidoderivat, das sich von der analogen Para durch sehr viel grössere Löslichkeit und leichtere Oxydirbarkeit unterscheidet. Verfährt man bei der Reduction des Dinitroäthers nach den

Angaben von Friedländer und Mähly. (Einwirkung von $SnCl_2$ in der Kälte) so lässt sich aus dem zur Trockne verdampften Rückstand der entzinnten mit Soda fast neutralisirten Reductionsflüssigkeit durch absoluten Alkohol das syrupöse, zerfliessliche HCl salz einer Amidosäure entziehen. Es gelang indessen nicht, hieraus die Säure in fester für die Analyse geeigneter Form zu isoliren. Das Ammoniaksalz der Säure zerfliesst bei kurzem Stehen an der Luft. Die Ca und Ba salze sind in Wasser sehr leicht löslich. Silber, Kupfer und Platinlösungen werden schon in der Kälte reducirt. Versuche durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zu einer festen Acelytverbindung zu gelangen, führten nur zu amorphen Substanzen; dessgleichen die Einwirkung von salpetriger Säure.

Ungünstigere Resultate ergab die Anwendung anderer Reduction, wodurch theils vollständige Verschmierung, theils tiefer greifende Zersetzungen eintraten.

Letzteres beispielsweise bei der Reduction des Aethers mit verd. Salzsäure und Zinkstaub in der Kälte. Aus der klaren salzsauren Lösung fällte essigsaures Natron amorphe Flocken einer schwach basischen Verbindung, die sich wie condensirter Amidobenzaldehyd verhielten und dessen Bildung leicht verständlich wäre.

Die Bildung einer in Wasser leicht löslichen Amidosäure bei der Reduction mit $SnCl_2$ liesse sich vielleicht mit der Annahme einer vorhergegangenen Addition von Wasser an den Dinitroaether und Entstehung einer Diamidophenylmilchsäure erklären, welcher dann folgende Constitution zukommen würde: $C_6H_4\begin{matrix}CH(OH)-CHNH_2\,.\,CO_2H\\NH_2\end{matrix}$

Neben dieser Verbindung wurde übrigens auch hier die Bildung sehr kleiner Mengen eines basischen Oel beobachtet, das sich nach dem Uebersättigen der entzinnten Reductionsflüssigkeit mit Natronlauge durch Aether extrahiren lässt und in dem vermuthlich ein Metaamidobenzylcyanid vorliegt.[1]) Zu einer näheren Untersuchung reichte die Menge desselben nicht aus.

II. Nitrirung von Orthonitrozimmtsäure.

Im Gegensatz zu ihren beiden isomeren wird die Orthonitrozimmtsäure von Salpeterschwefelsäure in der Kälte sehr viel schwieriger und langsamer angegriffen, bei längerer Einwirkung dagegen vollständig zersetzt.

Die reine Säure löst sich beim Eintragen in das Salpeterschwefelsäuregemenge klar auf, und bleibt einige Zeit bei niederer Temperatur unangegriffen. Nach 5—10 Minuten oder beim Steigen der Temperatur über $+5^0$ färbt sich die Lösung allmählig dunkler braun, unter langsamer Entwickelung von CO_2. Nach Beendigung der Reaction resultirt eine schwarzbraune Lösung aus der neben wenig Orthonitrobenzaldehyd nur unerquickliche Harze gewonnen werden konnten.

Dasselbe Resultat wurde bei der gleichen Behandlung des reinen Orthonitrozimmtsäureaether erhalten.

III. Nitrirung von Orthoamidozimmtsäure.

Die zu den folgenden Versuchen benutzte Orthoamido-

---

[1]) P. Friedländer Ber. XVII. 236.

zimmtsäure wurde nach den Angaben von Gabriel[1]) aus Orthonitrozimmtsäure durch Reduction mit $FeSO_4$ und NH_3 dargestellt. Bei der Nitrirung der Säure ist ein Salpeterschwefelsäuregemenge nicht angebracht, da durch den Gehalt der rauchenden Salpetersäure an salpetriger Säure die Amidogruppe unter Bildung blaugrüner Zersetzungsproducte angegriffen wird. Man verfährt deshalb in folgender Weise:

1 Th. Orthoamidozimmtsäure wird in 5 Th. conc. Schwefelsäure gelöst, (Erwärmen der Lösung selbst bis 100° verändert hierbei die Säure nicht) und in eine Lösung von 3 Th. Salpeter in 10 conc. H_2SO_4 eingetragen.

Nach vollständiger Mischung beider Lösungen, wobei die Temperatur 0° nicht überschreiten darf, wird die Flüssigkeit auf Eis gegossen und mit viel Wasser verdünnt. Nach einigem Stehen scheiden sich aus der rothen Lösung bräunliche Nädelchen aus, welche von der Mutterlauge getrennt werden. Sie bestehen aus unreiner β Nitroamidozimmtsäure.

Die isomere α Nitroverbindung scheidet sich auf Zusatz von Natronlauge bis zur schwach sauren Reaction aus der Mutterlauge beim Stehen in rothen Nadeln aus. Sie bildet das Hauptprodukt der Reaction. Zur völligen Reinigung werden beide Verbindungen in sehr verdünnter Sodalösung längere Zeit mit Thierkohle gekocht und heiss mit wenig verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Man erhält so die

[1]) Ber. XV. 2294. Ein Ueberschuss von Eisenvitriol (11 Th. statt 9 Th.) ist vorzuziehen, da sich sonst leicht ein grün gefärbtes Reductionsproduct der Orthonitrozimmtsäure bildet.

α Nitroorthoamidozimmtsäure

$$C_6H_3\begin{cases}-CH=CHCOOH\\-NO_2\\-NH_2\end{cases}$$

in Form hellbraunrother Nädelchen, welche bei 240° schmelzen und bei einer Stickstoffbestimmung folgende Zahlen lieferten

0.104 Substanz gaben 12.5^{cc} N bei 8° und 712^{mm}

berechnet für $C_9H_8N_2O_4$	gefunden
N = 13.46	13.77.

Die Säure ist unlöslich in Benzol, Ligroin und Aether; schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und Aceton. Von verdünnten Mineralsäuren wird sie in der Wärme ziemlich leicht aufgenommen, durch essigsaures Natron aber vollständig ausgefällt.

Durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150° wird sie in ein α. Nitrocarbostyril übergeführt, das in Alkohol, Eisessig und Aceton sehr schwer löslich ist, aus ersterem Lösungsmittel in feinen fast weissen Nadeln krystallisirt und bei 320° noch nicht schmilzt.

β Nitroorthoamidozimmtsäure.

Die isomere β Nitrosäure unterscheidet sich von der α Verbindung durch die hellere Farbe (bräunlich-gelb), durch ihre fast vollständige Unlöslichkeit in verdünnten Mineralsäuren und in Wasser und durch ihren um 14° höher liegenden Schmelzpunkt (254°). Die Analyse ergab folgende Zahlen

0.1835 Substanz gaben 0.350 CO_2 und 0.065 H_2O

berechnet für $C_9H_8N_2O_4$	gefunden
C 51.92	52.01
H 3.84	3.93.

In Alkalien löst sie sich wie die α Säure mit braunrother Farbe. Ihr Silbersalz krystallisirt aus viel heissem Wasser in rothbraunen glänzenden Blättchen. Mit Salzsäure auf 150° erhitzt geht sie in β Nitrocarbostyril über, das aus Eisessig in compacten gelben Nadeln vom Schmp. 260° krystallisirt. (Siehe weiter unten.)

In etwas anderer Weise verläuft die Nitrirung des Orthoamidozimmtsäureaethers, welcher nach den Angaben von Friedlaender und Weinberg[1]) durch Reduction von Orthonitrozimmtsäureaether mit Zinn und Salzsäure in der Wärme dargestellt.

Wird derselbe in schwefelsaurer Lösung in eine Auflösung von 3 Th. $RaNO_3$ in 10 Th. H_2SO_4 eingetragen, so dass die Temperatur + 10° nicht überschreitet, so bilden sich zwei Verbindungen, die durch ihre ungleiche Löslichkeit in Alkohol leicht von einander getrennt werden.

Der in Alkohol fast unlösliche Antheil wird aus heissem Eisessig in Form dicker gelber Nadeln vom Schmp. 260 krystallisirt erhalten. Es löst sich in verdünnter Natronlauge mit ziegelrother Farbe und wird durch Kohlensäure unverändert wieder ausgefällt. Die Analyse ergab folgende Zahlen

0.191 Substanz gaben 0.396 CO_2 und 0.052 H_2O

0.140 „ „ 18^{cc} N bei 8° und 712^{mm}

berechnet für $C_9H_6N_2O_3$		gefunden
C	56.84	56.55
H	3.15	3.02
N	14.73	14.80.

[1]) Ber. XV. 1421.

Die Verbindung besitzt daher die Zusammensetzung eines Nitrocarbostyril's. Sie ist identisch mit der aus β Nitroamidozimmtsäure gewonnenen Substanz.

Der in Alkohol lösliche Theil des nitrirten Orthoamidozimmtsäureaethers, wird durch Kochen mit Thierkohle in alkoholischer Lösung gereinigt und krystallisirt dann in compacten dunkelbraunrothen Nadeln vom Schmp. 158—160°, welche bei der Verbrennung folgende Zahlen lieferten:

0.150 Substanz gaben 0.3085 CO_2 und 0.072 H_2O

berechnet für $C_{11} H_{12} N_2 O_4$		gefunden
C	55.93	55.99
H	5.08	5.33.

Die Verbindung besitzt daher die Zusammensetzung eines Nitroamidozimmtsäureaethers. Durch vorsichtiges Verseifen mit wenig Natronlauge in verdünnter alkoholischer Lösung wird sie in die freie Säure übergeführt, welche sich als identisch mit der oben beschriebenen α Nitrosäure Schmp. 240° herausstellte. Durch Erhitzen des Aethers mit HCl im Rohr auf 150° wurde ebenfalls das über 320° schmelzende α Nitrocarbostyril erhalten.

Werden die oben beschriebenen α und β Nitroamidozimmtsäuren einer längeren Einwirkung von Salpeterschwefelsäure unterworfen, so wird auch hier die Seitenkette der Zimmtsäure angegriffen, nach wenigen Minuten beginnt selbst bei 0° die Entwicklung von Kohlensäure. Wird die Lösung nach Beendigung der Entwicklung auf Eis gegossen, so scheiden sich neue Verbindungen in gelbbraunen amorphen Flocken aus, welche beim Erwärmen verharzen und noch nicht in eine zur Analyse geeignete Form gebracht werden konnte.

IV. Nitrirung des Carbostyrils.

Im Anschluss an die Nitrirung der Orthoamidozimmtsäure wurde die Einwirkung von Salpeterschwefelsäure auf das innere Anhydrid desselben studirt, um zu sehen ob hierbei dieselben beiden Nitrocarbostyrile gebildet werden, welche indirect aus Amidozimmtsäure erhalten wurden.

Bei Nitriren des Carbostyrils in der angegebenen Weise mit Salpeterschwefelsäure bei + 15° wurde indessen ein einheitliches Product erhalten. Die Verbindung krystallisirt aus Essig in langen weissen Nadeln, vom Schmp. 280°, welche weder mit α noch mit β Nitrocarbostyril identisch sind. Ihre Analyse gab folgende Zahlen:

0.1665 Substanz lieferten 0.348 CO_2 und 0.0505 H_2O

0.1905 „ „ 25.25^{cc} N bei 11° und 715^{mm}

berechnet für $C_9H_6N_2O_3$		gefunden
C	56.84	57.01
H	3.15	3.31
N	14.73	14.83.

Das so dargestellte γ-Nitrocarbostyril ist in Wasser und Ligroin unlöslich, schwerlöslich in Alkohol, etwas leichter in Eisessig. In Natronlauge löst es sich mit gelber Farbe.

Durch Kochen mit Zinn und Salzsäure wird die Verbindung zu γ Amidocarbostyril reducirt, dessen schwerlösliches salzsaures Salz sich beim Erkalten in weissen Nadeln ausscheidet. Beim Auswaschen mit Wasser färbt es sich citronengelb unter Zersetzung in Salzsäure und Amidocarbostyril, das aus Eisessig in schwerlöslichen gelben Blättchen krystallisirt, die bei 320° noch nicht schmelzen.

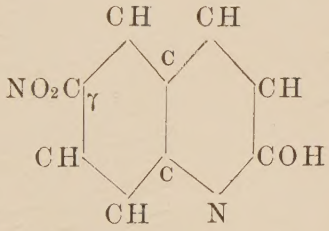
Die Analyse ergab:

0.161 Substanz gaben 0.398 CO_2 und 0.074

berechnet für $C_9H_8N_2O$		gefunden
C	67.50	67.40
H	5.08	5.10.

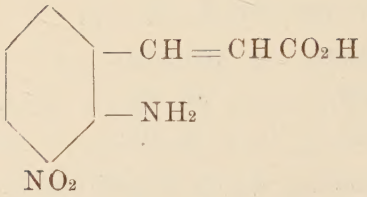
Es gelang nicht, die Verbindung durch Diazotirung in Oxycarbostyril überzuführen, da hierbei stets complizirte Zersetzungen eintraten.

Ueber die Stellung der Nitrogruppen in den verschiedenen Nitroamidozimmtsäuren und im Nitrocarbostyril lässt sich vor der Hand noch kein sicherer Schluss ziehen. Nicht unwahrscheinlich scheint es dem durch directes Nitriren des Carbostyrils dargestellten γ Nitrocarbostyril folgende Constitutionsformel zuzuschreiben



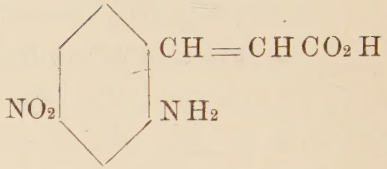
wonach es dem von Koenigs (Ber. XII. 449) beschriebenen in analoger Weise entstehenden Nitrochinolin an die Seite zu stellen wäre (vergl. auch O. Fischer und Bedall XIV 2575). Es ist ferner unwahrscheinlich, dass sich in α und β Nitroorthoamidozimmtsäure eine Nitrogruppe in der Orthostellung zur Seitengruppe befindet, da keine der Säure die blaue von Baeyer beschriebene Farbenreaction mit conc. H_2SO_4 liefert. Es würden daher nur die folgenden beiden Formeln übrig bleiben

I.



α (meta) nitro o. amidozimmtsäure

II.



β (para) nitro o. amidozimmtsäure

von denen vielleicht die zweite der höher schmelzenden schwerer löslichen β Säure, die erste der α Säure zukommt.